

Osmose an permeablen Membranen

II.* Anomale Osmosen an ionenfreien Membranen **

Von

HANS-GEORG ELIAS ***

Institut für Chemische Technologie der Technischen Hochschule München
und Technisch-Chemisches Laboratorium der Eidgenössischen
Technischen Hochschule Zürich

Mit 3 Abbildungen im Text

(Eingegangen am 10. Oktober 1960)

Some observations on the occurrence of anomalous osmotic pressures at cellophane 600 and glass membranes during measurements on poly (ethylene oxides) with molecular weights of 4000 and 20000 in different solvents are reported. Anomalous positive osmosis was found at cellophane membranes (cellulose hydrate) in methanole, anomalous negative osmosis at glass membranes in methanole and acetone. The measured osmotic pressures in dioxane, water, dimethyl formamide and benzene are influenced in part by anomalous negative osmosis as demonstrated by measurements under different pressures. The magnitude of this effect depends on the polarity of the solvents, constant viscosities assumed. The observations are explained by electro kinetic effects.

Einleitung

STAVERMAN² konnte vor einiger Zeit theoretisch zeigen, daß der osmotische Druck an permeablen Membranen auch dann zu niedrig gefunden wird, wenn im Augenblick der Messung noch keine Substanz durch die Membran permeiert ist, die ursprüngliche Konzentrations-Differenz also noch vorhanden ist. Bei Versuchen, diesen Effekt exakt

* I. vgl.¹.

** Aus der Habilitationsschrift „Osmotische Messungen an permeablen Membranen“, ETH Zürich, 1960. Die Arbeit kann bei der Bibliothek der ETH eingesehen werden.

*** Neue Anschrift: Technisch-Chemisches Laboratorium, Eidgenössische Technische Hochschule, Zürich, Schweiz.

¹ H.-G. ELIAS, Z. physik. Chem Neue Folge, siehe vorstehende Arbeit.

² A. J. STAVERMAN, Recueil Trav. chim. Pays-Bas **70** (1951) 344.

experimentell zu beweisen und seine Abhängigkeit von Membran^{1,3}, Konzentration³, Molekulargewichts-Verteilung^{4,5}, Zusätzen⁵ und vom Lösungsmittel¹ zu prüfen, wurde es notwendig, die Fehlerquellen der osmotischen Meßmethodik eingehend zu studieren^{6,7}.

Wie schon an anderer Stelle⁷ ausführlich gezeigt wurde, gibt es folgende Methoden, um den an permeablen Membranen auftretenden osmotischen Druck π , unbeeinflusst von Verdrängungs-Gleichgewichten und Trivialfehlern zu erhalten:

- I. Aus der Rückextrapolation des Steighöhen-Abfalles nach Durchlaufen eines Maximums (Anfangsbedingung $\Delta h_A < h_{\max}$) auf die Zeit null, Auftragen der so erhaltenen Δh_{\exp} -Werte gegen die Zeit Δt_{\max} zum Erreichen des Steighöhenmaximums und Extrapolation auf $\Delta t_{\max} = 0$. Die so erhaltenen Werte werden mit $(\Delta h_{\exp})_0$ bezeichnet.
- II. Aus der Einstellgeschwindigkeit ohne Fremddruck (Anfangsbedingungen $\Delta h_A < \Delta h_{\max}$, $p_{\text{man}} = 0$). Die Meßwerte nach dieser Methode werden mit dem Index v gekennzeichnet ($\Delta h_v, \pi_v$).
- III. Aus der Durchtritts-Geschwindigkeit des Lösungsmittels durch die Membran unter der Wirkung eines überlagerten Fremddruckes p_{man} bei der Steighöhendifferenz $\Delta h = 0$. Die Meßwerte nach diesem Verfahren werden mit einem * indiziert (* h , * π).

Die osmotischen Drucke können aus den Meßwerten der Verfahren II und III über

$$\pi = \Delta h \cdot \varrho_{LM} + h_{Lsg} \cdot \Delta \varrho + p_{\text{man}} + K_E v \quad \text{g/cm}^2 \quad (1)$$

berechnet werden. Hierbei sind: Δh die Steighöhendifferenz zwischen Lösungs- und Lösungsmittel-Säule, h_{Lsg} die Steighöhe der Lösung über der Membranmitte, ϱ_{LM} die Dichte des Lösungsmittels, $\Delta \varrho$ die Dichte-Differenz zwischen Lösung und Lösungsmittel, p_{man} der überlagerte Fremddruck, v die Durchtrittsgeschwindigkeit des Lösungs-

³ TH. A. RITSCHER und H.-G. ELIAS, Makromolekulare Chem. **30** (1959) 48.

⁴ H.-G. ELIAS, Kurzmitteilung auf dem Internationalen Symposium über Makromoleküle, Wiesbaden, 12. bis 17. Oktober 1959.

⁵ H.-G. ELIAS und E. MÄNNER, Makromolekulare Chem. **40** (1960) 207.

⁶ H.-G. ELIAS, TH. A. RITSCHER und F. PATAT, Makromolekulare Chem. **27** (1958) 1.

⁷ H.-G. ELIAS, Chemie-Ing.-Techn., im Druck.

mittels durch die Membran in die Lösung und K_E eine Eichkonstante, die aus Messungen mit dem reinen Lösungsmittel erhalten werden kann (vgl.⁷⁾.

Beim Arbeiten mit den Meßverfahren I und III wurden unter bestimmten experimentellen Bedingungen Anomalien beobachtet, über die nachstehend berichtet wird.

2. Experimentelle Durchführung

Die untersuchten Substanzen waren ein Polyäthylenglykol AG 4000 ($\bar{M}_w = 4300$, $\bar{M}_n = 3900$) und ein Polyäthylenglykol AG 20000 ($\bar{M}_w = 26000$, $\bar{M}_{s,D} = 23800$, $\bar{M}_n = 16000$). Die Gewichtsmittel des Molekulargewichtes wurden über Lichtstreuungs- (\bar{M}_w) bzw. Sedimentations- und Diffusionsmessungen ($\bar{M}_{s,D}$) ermittelt, die Zahlenmittel \bar{M}_n über Endgruppen-Bestimmungen. Für die experimentelle Durchführung vgl.³.

Die rektifizierten Lösungsmittel wurden auf ihre Reinheit durch Vergleich ihrer Brechungsindex-Werte mit Literaturdaten⁸ überprüft, die Meßwerte stimmten jeweils auf $\pm (1-2) \cdot 10^{-4}$ mit den dort angegebenen Daten überein.

Für die Messungen an Cellophan 600 wurde ein Zweikammer-Metall-Osmometer⁹, für die an den Glasmembranen ein Glas-Membran-Osmometer¹⁰ * verwendet. Die Cellophan-Membranen** zeigten kein elektronenmikroskopisch erkennbares Porensystem⁶, sie dürften nach den Ergebnissen der Lösungsmittel-Messungen¹ als praktisch reine Lösungsmembranen anzusprechen sein. Die Glasmembranen besitzen nach der BET-Methode Porenweiten von 30 bis 40 Å¹¹.

3. Ergebnisse

3.1. Messungen an Cellophan-Membranen

Wie an anderer Stelle gezeigt wurde⁷, lassen sich die Δh_{exp} -Werte in der Regel gut auf $\Delta t_{\text{max}} = 0$ und damit auf unendlich schnelle Einstellung extrapolieren. Diese Extrapolation war jedoch nicht bei allen untersuchten Systemen möglich. Besonders starke Abweichungen traten bei den Messungen in Methanol auf.

Abb. 1 gibt einen besonders extremen Fall wieder, Messungen am Polyäthylenglykol AG 4000 bei der Konzentration $c = 2,04 \cdot 10^{-4}$ g/ml

* Wagner & Munz, München, Luisenstr. 25.

** Kalle & Co., Wiesbaden-Biebrich.

⁸ A. WEISSBERGER, E. S. PROSKAUER, J. A. RIDDICK und E. E. TOOPS jr., „Organic Solvents“ (= Vol. VII von „Techniques in Organic Chemistry“), Interscience Publ., New York, N. Y., 1955.

⁹ H.-G. ELIAS, Chemie-Ing.-Techn. **29** (1957) 19.

¹⁰ H.-G. ELIAS und TH. A. RITSCHER, J. Polymer Sci. **28** (1958) 648; Rev. gén. Caoutchouc **35** (1958) 1073.

¹¹ M. E. NORDBERG, J. Amer. ceram. Soc. **27** (1944) 299.

bei zwei verschiedenen Kapillarweiten. Man entnimmt der Abb. 1, daß bei sehr kleinen Δt_{\max} -Werten eine starke Zunahme der Δh_{\exp} -Werte auftritt. Das gleiche gilt für die Δh_{\max} -Werte. Die Abweichungen beginnen bei um so größeren Zeiten, je größer die Kapillardurchmesser sind.

Bei all diesen Messungen war die Flüssigkeitsbilanz konstant, so daß Fehler durch Temperatenausgleich oder Nachlauf, die erfahrungsgemäß selbst bei sorgfältigem Arbeiten nur schwer zu vermeiden sind, auszuschließen sind. Ein eigenartiges Ergebnis liefert

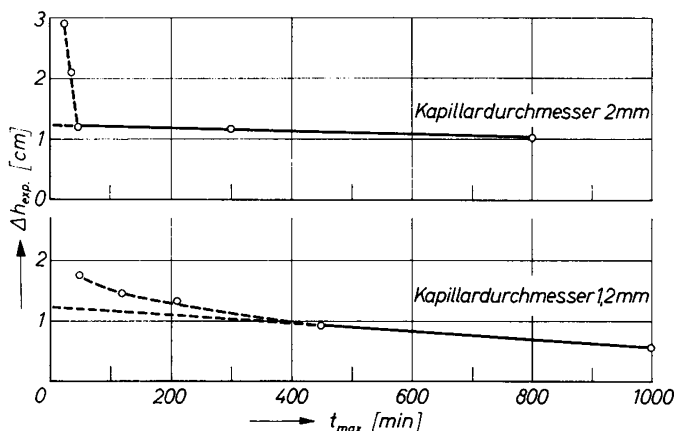


Abb. 1. Anomale osmotische Drucke beim Polyäthylenglykol AG 4000 in Methanol ($c = 2,044 \cdot 10^{-4}$ g/ml) an Cellophan 600

die Extrapolation der drei Anfangswerte bei der Kapillarweite 1,2 mm auf die Zeit $\Delta t_{\max} = 0$. Man erhält nämlich eine Steighöhendifferenz von $\Delta h_{\exp} = 4,8$ cm, was einem reduzierten osmotischen Druck von $17,8 \text{ Atm} \cdot \text{ml} \cdot \text{g}^{-1}$ entsprechen würde. Bei Anwendung des VAN'T HOFFschen Gesetzes berechnet sich daraus ein Molekulargewicht von 1370, wobei der Einfluß des 2. Virialkoeffizienten $*B = 87 \text{ Atm} \cdot \text{ml}^2 \text{g}^{-2}$ (vgl.³⁾) vernachlässigt werden konnte.

Nun liegt aber das über Endgruppen-Bestimmungen gewonnene Molekulargewicht bei 3900. Es handelt sich bei diesen Meßwerten also offenbar um einen Fall anomal-positiver Osmose, wie er bislang nur an geladenen Membranen und ionenhaltigen Flüssigkeiten bekannt war.

Die aus der Extrapolation der Δh_{\exp} -Werte von höheren Δt_{\max} -Werten her erhaltenen $(\Delta h_{\exp})_0$ -Werte sind dagegen bei beiden Quer-

schnittsflächen gleichgroß (1,25 cm). Nur diese Werte wurden daher bei der Untersuchung des STAVERMAN-Effektes¹ berücksichtigt.

3.2. Messungen an Glasmembranen

Beim Arbeiten mit Glasmembranen mit überlagertem Fremddruck wurde gefunden, daß der nach Gl.(1) berechnete osmotische Druck $^*\pi$ mit zunehmendem Fremddruck absinkt, bei nicht vorhandenem Fremddruck jedoch den von der Theorie geforderten Wert erreicht (vgl.⁷). Es konnte gezeigt werden, daß dieser Abfall kaum durch

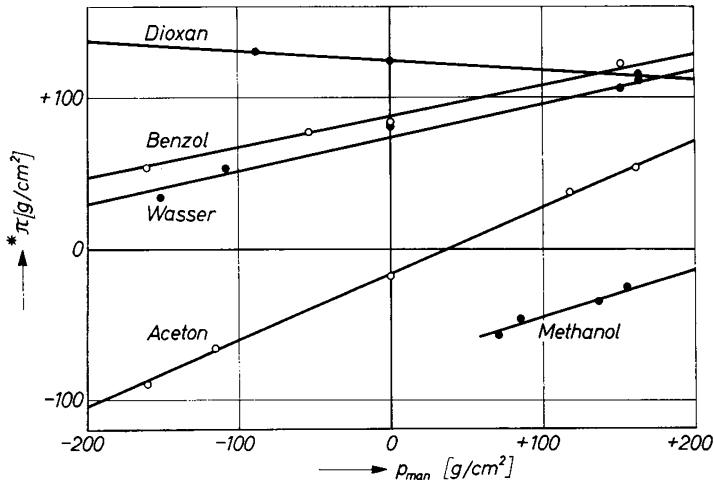


Abb.2. Druckabhängigkeit osmotischer Drucke beim Polyäthylenglykol AG 4000 in verschiedenen Lösungsmitteln an Glasmembranen bei 25°C

örtliche Konzentrations-Erniedrigungen im Sinne der Ableitungen von W. KUHN¹² hervorgerufen sein kann. Die Messungen wurden am Polyäthylenglykol AG 20000 in Dimethylformamid durchgeführt, eine präparativ feststellbare Permeation konnte für das System nicht gefunden werden.

Ein weiterer Hinweis, daß nicht örtliche Konzentrations-Verschiebungen der Grund für diesen Fremddruck-Effekt sein können, ergab sich, als bei Messungen am Polyäthylenglykol AG 4000 in Methanol und Aceton ohne Fremddruck (Verfahren II) zum Teil negative Geschwindigkeiten und damit nach Gl.(1) negative osmotische Drucke gefunden wurden¹. Zur Aufklärung des Effektes wurden

¹² W. KUHN, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **55** (1951) 207.

daher verschiedene Meßreihen an ca. 2%igen Lösungen von AG 4000 in verschiedenen Lösungsmitteln durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tab.1 zusammengestellt und in Abb.2 wiedergegeben.

Aus Abb.2 geht hervor, daß die berechneten osmotischen Drucke keineswegs konstant sind, sondern mit dem Fremddruck linear zu nehmen. Bei ein- und derselben Meßreihe können dabei positive und negative osmotische Drucke auftreten. Der Effekt scheint dabei etwas konzentrationsabhängig zu sein, wie Tab.1 zeigt.

Tabelle 1. *Druckeinfluß auf die gemessenen osmotischen Drucke*
(Polyäthylenglykol AG 4000, 1 mm dicke Glasmembran, 25°C)

Lösungs- mittel	c g/ml	$K_E \cdot 10^{-3}$ g · min · cm ⁻³	p_{man} g/cm ²	$v \cdot 10^3$ cm/min	$^*\pi$ g/cm ²
Dioxan	0,0182	20,6	+ 163,0	— 2,40	+ 113,5
			0	+ 6,0	+ 123,6
			— 88,7	+ 10,6	+ 129,6
Aceton	0,0316	5,58	+ 161,5	— 19,2	+ 54,4
			+ 117,7	— 16,2	+ 27,3
			0	— 3,24	— 18,1
			— 116,0	+ 8,9	— 66,3
			— 161,0	+ 12,8	— 89,6
Methanol	0,01011	5,56	+ 131,0	— 25,0	— 8,0
			+ 98,9	— 22,2	— 24,6
			+ 51,4	— 15,8	— 36,4
	0,01985	5,56	+ 156,2	— 32,8	— 26,2
			+ 136,6	— 30,8	— 34,6
			+ 85,0	— 23,7	— 46,8
			+ 70,5	— 23,1	— 57,9
Wasser	0,01922	14,6	+ 163,0	— 3,52	+ 111,6
			+ 151,2	— 3,20	+ 104,5
			0	+ 5,54	+ 80,9
			— 109,2	+ 11,2	+ 54,3
			— 152,5	+ 12,8	+ 34,4
Benzol	0,02219	6,91	+ 152,2	— 4,39	+ 121,9
			0	+ 12,0	+ 82,9
			— 53,6	+ 18,9	+ 77,0
			— 161,1	+ 31,2	+ 54,2

Das Auftreten negativer osmotischer Drucke und die gegenüber den anderen Lösungsmitteln an der Dioxan-Lösung gefundene Umkehr der Richtung der Fremddruck-Abhängigkeit zeigen, daß der

Einfluß örtlicher Konzentrations-Verschiebungen, wenn überhaupt vorhanden, gering sein muß gegenüber einem anderen, bisher nicht beachteten Effekt. Ein Einfluß der Rührintensität konnte ebenfalls nicht gefunden werden (< 100 U/min).

Tabelle 2. *Abhängigkeit des Fremddruck-Parameters q von Lösungsmittel, Konzentration und Molekulargewicht*

Substanz	Lösungsmittel	Konzentration g/ml	η_{LM} cP	q
AG 4000	Dioxan	0,0182	1,190	— 0,063
AG 4000	Wasser	0,0182	0,897	+ 0,220
AG 20000	Dimethyl- formamid	0,0237	0,804	+ 0,060
AG 4000	Benzol	0,0192	0,603	+ 0,205
AG 4000	Methanol	0,0199	0,545	+ 0,310
		0,0101	0,545	+ 0,350
AG 4000	Aceton	0,0316	0,303	+ 0,440

Eine Durchsicht der Neigungen der Kurven in Abb. 2 ergibt nun, daß offenbar eine Korrelation zwischen dieser Fremddruck-Abhängigkeit osmotischer Drucke und der Viskosität des Lösungsmittels bestehen muß. In Tab. 2 sind dazu die Neigungskoeffizienten q der Funktion ($\pi_{per} = m + q \cdot p_{man}$) und die Viskosität angegeben. Eine entsprechende Auftragung von q gegen die Viskosität zeigt, daß überraschenderweise die Neigungskoeffizienten q bei den unpolaren Lösungsmitteln Benzol und Dioxan bei vergleichbarer Viskosität deutlich geringer als bei den polaren Lösungsmitteln Aceton, Methanol und Wasser sind (Abb. 3). Wäre eine örtliche Konzentrationsverschiebung allein maßgebend, dann müßte der Effekt überhaupt nicht von der Viskosität abhängen, da in erster Näherung sowohl die spezifische Durchlässigkeit $G \cdot \eta$ als auch die Eigendiffusions-Konstante $D_0 \cdot \eta$ konstant sind. G ist dabei die Durchlässigkeit einer Membran für das Lösungsmittel nach KUHN¹² und D_0 die Diffusionskonstante bei unendlicher Verdünnung.

Das Auftreten dieser Anomalien könnte vermuten lassen, daß die berichteten^{1,3} experimentellen Beweise des STAVERMAN-Effektes² fraglich wären und die gegenüber dem theoretischen osmotischen Druck als zu gering gefundenen Drucke π_s nur durch den zusätzlichen Effekt der anomalen Osmosen zustande kämen. Eine Kontrolle ergibt sich jedoch durch einen Vergleich der bei der Geschwindigkeit $v = 0$

und der beim Fremddruck $p_{man} = 0$ gemessenen bzw. berechneten osmotischen Drucke mit den theoretischen Werten.

Eine solche Gegenüberstellung ist in der Tab.3 für die Daten der Tab.2 und Abb.2 vorgenommen worden. Der theoretische osmotische Druck wurde dabei aus dem Zahlenmittel des Molekulargewichtes $\bar{M}_n = 3200^1$ unter Vernachlässigung der jeweiligen 2. Virialkoeffi-

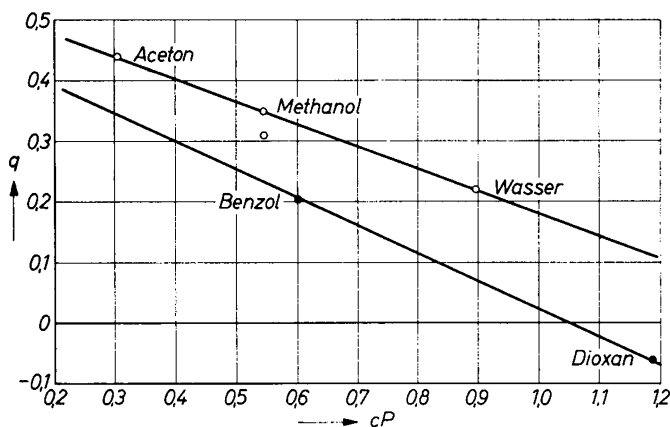


Abb.3. Viskositäts-Abhängigkeit des Fremddruck-Parameters q

Tabelle 3. Vergleich gemessener und berechneter osmotischer Drucke (in g/cm²) für Polyäthylenglykol AG 4000 an Glasmembranen

Lösungs- mittel	Konzentration g/ml	$^*\pi$ gemessen über		π theoretisch
		$p = 0$	$v = 0$	
Dioxan	0,0182	+ 124	+ 117	+ 200
Benzol	0,0192	+ 83	+ 108	+ 211
Wasser	0,0192	+ 81	+ 96	+ 211
Aceton	0,0316	- 18	- 33	+ 348
Methanol	0,0199	- 76	- 119	+ 219
Methanol	0,0101	- 56	- 94	+ 111

zienten berechnet, da der dadurch entstandene Fehler geringer als $\pm 5\%$ ist.

Man entnimmt der Tab.3, daß zwar eine systematische Differenz zwischen den $^*\pi$ -Werten für $p_{man} = 0$ und für $v = 0$ besteht, aber auch die über $v = 0$ erhaltenen Werte nicht die theoretischen erreichen.

Der STAVERMAN-Effekt kann daher höchstens in seiner absoluten Höhe etwas durch die Meßmethoden verfälscht sein, an seiner Existenz ist jedoch nicht zu zweifeln.

4. Diskussion

Die auffallende Abhängigkeit des Fremddruck-Parameters q von der Polarität des Lösungsmittels legt nahe, daß die gefundenen Fremddruck-Abhängigkeiten durch elektrokinetische Effekte bedingt sind.

Beim Fließen einer reinen, polaren Flüssigkeit durch eine Membran wird eine Potentialdifferenz erzeugt (Strömungsstrom). Andererseits führt die Bewegung eines Festkörpers oder gelösten Teilchens durch sehr enge Poren oder Kapillaren zum Auftreten eines sogenannten Bewegungsstromes. Zum Auftreten des letzteren genügt es selbstverständlich, daß sich nur so kleine Mengen des Gelösten in der Membran bewegen, daß eine Konzentrations-Abnahme makroskopisch nicht feststellbar ist. Strömungsströme und Bewegungsströme sind um so größer, je schneller die Flüssigkeiten bzw. Teilchen durch eine gegebene Membran strömen, d. h. bei gleichen osmotischen Drucken, je niedriger die Viskosität ist.

Die Größe und Richtung der Effekte hängt vom untersuchten System ab. So ist z. B. für die den Strömungsströmen entsprechende Erscheinung der Elektro-Osmose (Auftreten einer Steighöhen-Differenz bei Anlegen einer Potential-Differenz) bekannt, daß unter sonst gleichen Bedingungen bei verschiedenen Lösungsmitteln eine Richtungsumkehr auftritt¹³. Da bei der gleichen Modellsubstanz (Polyäthylenglykol AG 4000) im selben Lösungsmittel (Methanol) an der Glasmembran eine anomal-negative, an der Cellophan 600-Membran eine anomal-positive Osmose beobachtet wurde, ist zu schließen, daß Polyäthylenglykol in der Spannungsreihe der Nichtleiter zwischen Glas und Cellophan steht. Strömungsströme können bei den unpolaren Lösungsmitteln Benzol und Dioxan selbstverständlich nicht auftreten.

Der Effekt der anomalen, positiven oder negativen Osmosen ist seit über hundert Jahren bekannt (vgl. dazu¹⁴), wurde aber bisher nur an geladenen Membranen und ionenfreien Flüssigkeiten gefunden. Zu seiner Erklärung sind viele Theorien aufgestellt worden. Die

¹³ K. L. WOLF und E. BISCHOF, Farbe u. Lack **63** (1957) 60, 111 und 165.

modernste und am besten fundierte stammt von SCHLÖGL^{14,15}. Nach SCHLÖGL kann bei verschwindendem elektrischem Feld durch die in der Membran herrschende osmotische Druckdifferenz stets nur eine positive Osmose auftreten. Sofern ein elektrischer Strom auftritt, dominiert jedoch bei bereits sehr geringen Stromdichten der von diesem Term herrührende Beitrag zum gemessenen osmotischen Druck. Eine anomal-positive Osmose, d. h. Steighöhe über den theoretischen Wert hinaus, wird gefunden, wenn die Gegenionen beweglicher als die Coionen sind, eine anomal-negative Osmose dann, wenn die Coionen beweglicher als die Gegenionen sind. Unter „Gegenionen“ werden dabei die sich in der Nähe der Membranwand aufhaltenden Ionen verstanden, die entgegengesetztes Vorzeichen wie die an der Wand bevorzugt adsorbierten oder eingebauten sogenannten Festionen haben, unter „Coionen“ die Ionen in der Porenflüssigkeit, die das gleiche Vorzeichen wie die Festionen aufweisen.

Die Ergebnisse dieser Arbeit zeigen jedoch, daß zum Auftreten von anomalen Osmosen nicht notwendigerweise Ionen vorhanden sein müssen, es sei denn, man schreibe die Oberflächenladungen auch in nichtwäßrigen Flüssigkeiten Ionen aus der Gefäßwand zu¹⁶. Wie schon WOLF und BISCHOF¹³ bemerken, ist überhaupt zu prüfen, ob eine Ladungstrennung Voraussetzung der elektrokinetischen Vorgänge sein muß. Die Tatsache jedenfalls, daß bei ionenfreien Flüssigkeiten solche anomalen Osmosen gefunden wurden, zeigt, daß es wohl kaum auf die Beweglichkeiten von Coionen ankommt, sondern eher auf die Polarisierbarkeiten von Membran, Lösungsmittel und Gelöstem.

Die Arbeit wurde durch Mittel der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt, wofür auch an dieser Stelle gedankt sei.

¹⁴ R. SCHLÖGL, Z. physik. Chem. Neue Folge **3** (1955) 73.

¹⁵ R. SCHLÖGL, Faraday Soc. Disc. Nr. **21** (1956) 46.

¹⁶ P. B. LORENZ, J. physic. Chem. **57** (1953) 430.